

УДК 546

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ
 $K_2LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)

¹Логвинова А.В., ^{1,2}Базаров Б.Г., ^{1,2}Тушинова Ю.Л., ^{1,2}Базарова Ж.Г.

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ,
e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru;

²Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, *e-mail: bazbg@rambler.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию фазообразования в тройных молибдатных системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) методами рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. В системах выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. Образование новых тройных молибдаатов состава $K_2LnZr(MoO_4)_6$ установлено в системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ (Ln = Dy – Lu, Y). Новые тройные молибдаты были синтезированы твердофазным синтезом из соответствующих средних молибдаатов в интервале температур 400–550 °С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50 °С и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки. Достижение однофазности образцов контролировали рентгенографически. Параметры элементарных ячеек полученных фаз определены по монокристалльным данным изоструктурного соединения $K_5LuHf(MoO_4)_9$. Новые тройные молибдаты кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Дифференциальной сканирующей калориметрией в интервале температур 25–700 °С определены термические характеристики полученных соединений. На кривых ДСК новых молибдаатов фиксируются по два эндотермических эффекта. Первые эндотермические эффекты фиксируются при температурах от 500 до 480 °С, которые следует отнести к полиморфным переходам в образцах. Вторые эндотермические эффекты на кривых ДСК образцов фиксируются при температурах от 620 до 700 °С и соответствуют температурам плавления. Соединения плавятся инконгруэнтно.

Ключевые слова: синтез, тройные молибдаты, рентгенофазовый анализ, структура, дифференциально-сканирующая калориметрия

OBTAINING AND STUDY OF NEW TRIPLE MOLYBDATES

$K_2LnZr(MoO_4)_6$ (Ln = Dy – Lu, Y)

¹Logvinova A.V., ^{1,2}Bazarov B.G., ^{1,2}Tushinova Yu.L., ^{1,2}Bazarova Zh.G.

¹Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
 Ulan-Ude, *e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru*

²Buryat State University, Ulan-Ude, *e-mail: bazbg@rambler.ru*

This article is dedicated to the study of phase formation in ternary molybdate systems $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y). System were investigated by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. In the systems identified quasi-binary sections and conducted triangulation. The formation of new triple molybdates of the composition $K_2LnZr(MoO_4)_6$ installed in systems $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ (Ln = Dy – Lu, Y). New triple molybdates were synthesized by solid-phase synthesis of the relevant secondary molybdate in the temperature range 400–550 °С with stepwise increase of temperature to 50 °С and the homogenization step prior to each change of heat treatment. Achieving single-phase samples was monitored by x-ray diffraction. Elementary cells derived phase parameters determined from single-crystal data isostructural compound $K_5LuHf(MoO_4)_9$. New triple molybdates crystallize in the trigonal system with space group $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Differential scanning calorimetry in the temperature range 25–700 °С determined thermal characteristics of the compounds obtained. In the DSC curves of new molybdates recorded two endothermic effect. First endoeffects fixed at temperatures of 500 to 480 °С, which should be related to polymorphic transitions in the samples. Endoeffects second DSC curves of samples are recorded at temperatures from 620 to 700 °С and melting points correspond. Compounds incongruent melt.

Keywords: synthesis, triple molybdates, X-ray analysis, structure, differential scanning calorimetry

К настоящему времени двойные молибдаты, содержащие в своем составе катионы щелочных и редкоземельных элементов, достаточно хорошо изучены, и поэтому основное внимание исследователей направлено на усложнение состава соединений. Перспектива исследования тройных молибдаатов заключается в возможности применения их в качестве люминесцентных и лазерных материалов, пьезо- и сегнетоэлектриков и твердых электролитов.

Ранее проводились исследования тройных молибдатных систем, содержащих одно-, трех- и четырехвалентные катионы: $Me_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - M(MoO_4)_2$ (Me = K[±], Cs, Tl; Ln = La – Lu, Y; M = Zr, Hf) [1, 2, 4, 8, 9]. Однако тройные молибдатные системы $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) не изучены.

Данная работа посвящена изучению фазообразования в тройных солевых системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La – Lu, Y) и получению новых

тройных молибдатов, а также определению кристаллографических и термических характеристик выявленных в них фаз.

В качестве исходных реагентов использовали промышленные реактивы K_2MoO_4 («ч»), Ln_2O_3 (99,9% осн.вещ.), MoO_3 («ч.д.а.») и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч.д.а.». Средние молибдаты лантаноидов $Ln_2(MoO_4)_3$ были предварительно получены методом твердофазного синтеза из триоксида молибдена и оксидов РЗЭ ступенчатым отжигом при температурах 400–800 °С около 150 ч. Синтез $Zr(MoO_4)_2$ проводили по твердофазной методике ступенчатым отжигом стехиометрической смеси азотно-кислого цирконила и триоксида молибдена в интервале температур 400–740 °С в течение 100–150 ч.

Фазообразование в системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu, Y$) изучали методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области при температурах 400–650 °С. Достижение равновесия в системах контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Термический анализ полученных соединений проведен на приборе фир-

мы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Съемка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

С учетом данных по фазообразованию в ограничивающих системах [3, 5, 6, 7] проведена триангуляция систем $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu, Y$) в субсолидусной области (450–650 °С) (рис. 1). В системах установлено образование новых тройных молибдатов $K_3LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln = Dy - Lu, Y$).

Новые тройные молибдаты состава $K_3LnZr(MoO_4)_6$ получали при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей K_2MoO_4 , $Ln_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400–550 °С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50 °С и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки.

Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек полученных фаз проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения $K_3LuHf(MoO_4)_6$ [8]. Вычисление выполняли по однозначно проиндексированным линиям порошковых рентгенограмм тройных молибдатов состава $K_3LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln = Dy - Lu, Y$) с помощью пакета программ TOPAS 4.2.

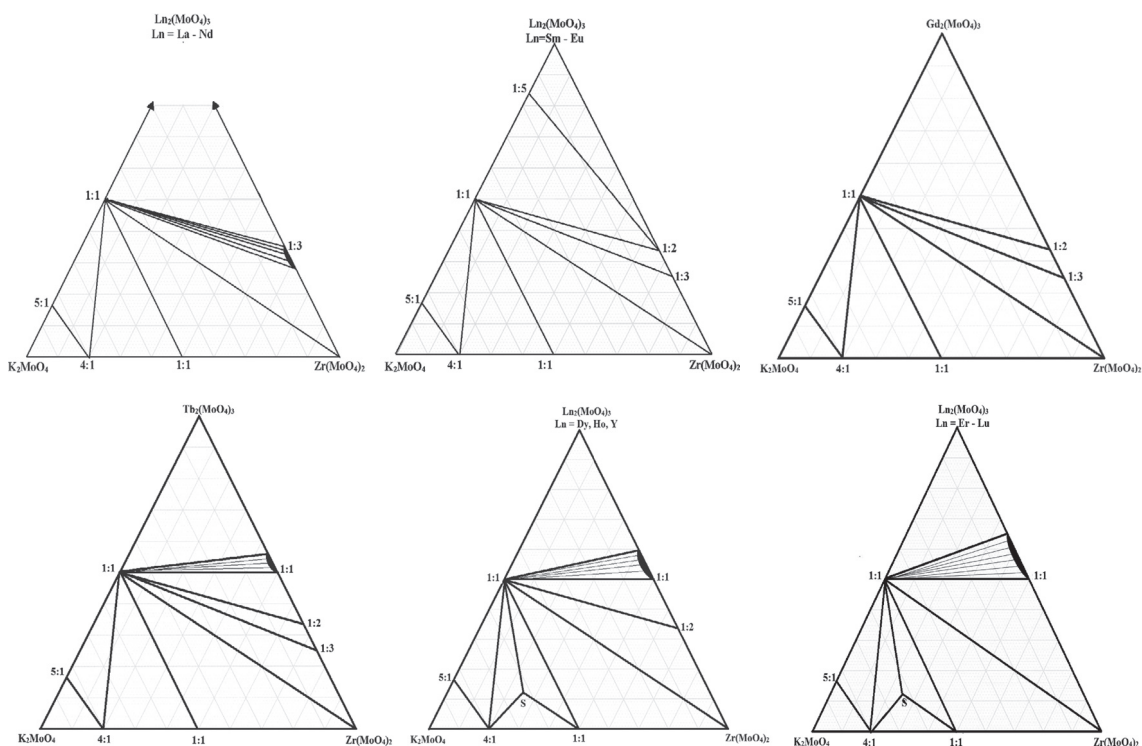


Рис. 1. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu, Y$), $S - K_3LnZr(MoO_4)_6$

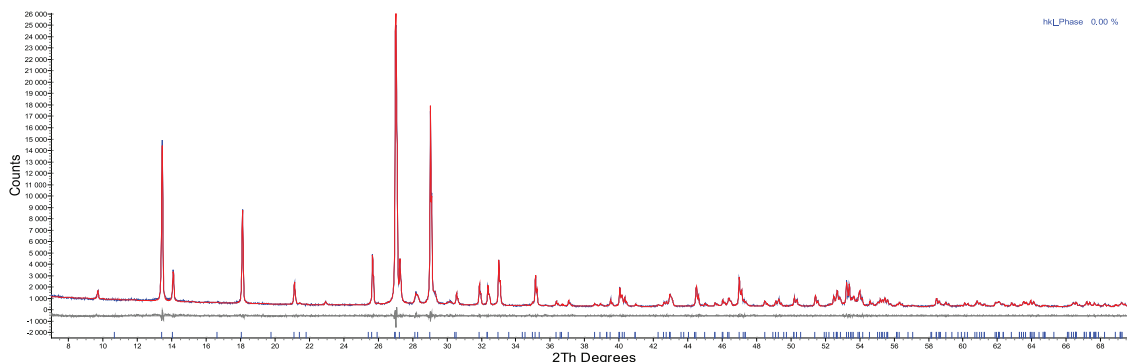


Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы соединения $K_5LuZr(MoO_4)_6$ с помощью пакета программ TOPAS 4.2: синяя линия – экспериментальные данные; красная линия – рассчитанный профиль; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям; кривая внизу – разница между экспериментальными и рассчитанными значениями

На рис. 2 представлены экспериментальная, вычисленная и разностная штрихрентгенограммы $K_5LuZr(MoO_4)_6$. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной рентгенограмм.

Структура изоструктурного соединения $K_5LuHf(MoO_4)_6$ [8] состоит из последовательно чередующихся MoO_4 -тетраэдров и MO_6 -октаэдров, которые соединяются между собой через общие кислородные вершины, и представляет собой трехмерный смешанный каркас. Причем одной из структурных особенностей данной группы соединений является то, что катионы Ln^{3+} и Hf^{4+} статистически распределены по двум

кристаллографическим позициям. В особой точке на инверсионной оси – M(1) – размещаются приблизительно $0,65Lu + 0,35Hf$, а остальные $0,65Hf + 0,35Lu$ размещаются в точке пересечения осей 2 и 3 – позиции M(2). В больших полостях каркаса размещаются два сорта катионов калия (рис. 3). Обе позиции октаэдрически координированы атомами кислорода. К-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения.

Соединения $K_5LnZr(MoO_4)_6$ кристаллизуются в тригональной сингонии, с пространственной группой $R\bar{3}c$, $z = 6$. Параметры элементарных ячеек сведены в табл. 1.

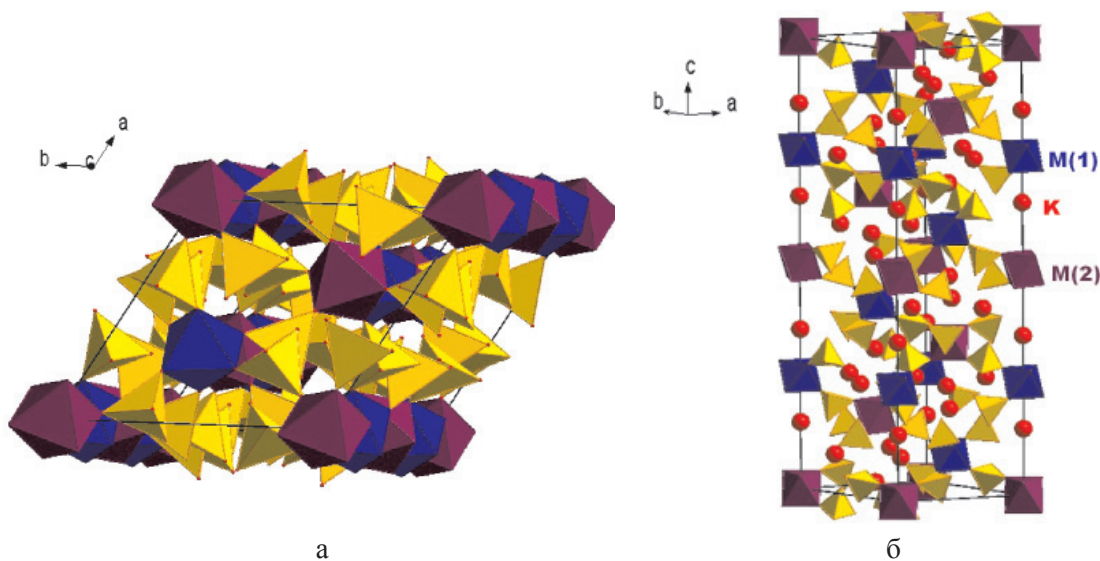


Рис. 3. Смешанный каркас структуры $K_5LuHf(MoO_4)_6$, состоящий из тетраэдров MoO_4 и октаэдров MO_6 : а – проекция слоя на плоскость (001); б – проекция кристаллической структуры $K_5LuHf(MoO_4)_6$ на плоскость (133) M(1) – $0,65Lu + 0,35Hf$, M(2) – $0,65Hf + 0,35Lu$

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек тройных молибдатов состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln = Dy - Lu, Y$)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$K_5DyZr(MoO_4)_6$	10,7020 (2)	37,972 (1)	3766,4 (2)
$K_5HoZr(MoO_4)_6$	10,6915 (2)	37,953 (1)	3757,1 (1)
$K_5YZr(MoO_4)_6$	10,6806 (2)	37,925 (1)	3746,8 (2)
$K_5ErZr(MoO_4)_6$	10,6809 (2)	37,9212 (9)	3746,5 (1)
$K_5TmZr(MoO_4)_6$	10,6678 (2)	37,913 (1)	3736,6 (2)
$K_5YbZr(MoO_4)_6$	10,6664 (2)	37,874 (1)	3731,8 (2)
$K_5LuZr(MoO_4)_6$	10,6615 (1)	37,8752 (6)	3728,4 (1)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены термические свойства полученных соединений. На кривых ДСК (рис. 4) выявленных соединений фиксируются по два эндотермических эффекта. Первые эндотермические эффекты фиксируются при температурах от 500 до 480, причем температуры эффектов уменьшаются в соответствии с уменьшением ионного радиуса лантаноидов. Эти эндотермические эффекты следует отнести к по-

лиморфным переходам в образцах. Вторые эндотермические эффекты на кривых ДСК образцов фиксируются при температурах от 620 до 700°C и соответствуют температурам плавления. Температуры плавления образцов возрастают с уменьшением ионного радиуса лантаноидов. Соединения плавятся инконгруэнтно.

В табл. 2 представлены температуры фазовых переходов и температуры плавления тройных молибдатов.

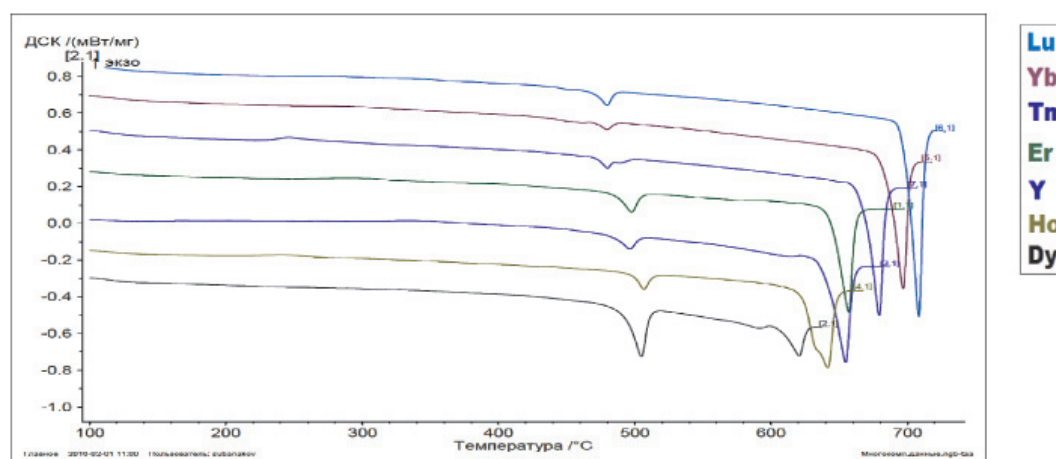


Рис. 4. Кривые ДСК соединения $K_5LnZr(MoO_4)_6$

Таблица 2

Термические характеристики новых тройных молибдатов состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln = Dy - Lu, Y$)

Соединение	$T_{ф.п.}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
$K_5DyZr(MoO_4)_6$	505	620
$K_5HoZr(MoO_4)_6$	504	640
$K_5YZr(MoO_4)_6$	496	654
$K_5ErZr(MoO_4)_6$	497	656
$K_5TmZr(MoO_4)_6$	480	679
$K_5YbZr(MoO_4)_6$	479	696
$K_5LuZr(MoO_4)_6$	479	708

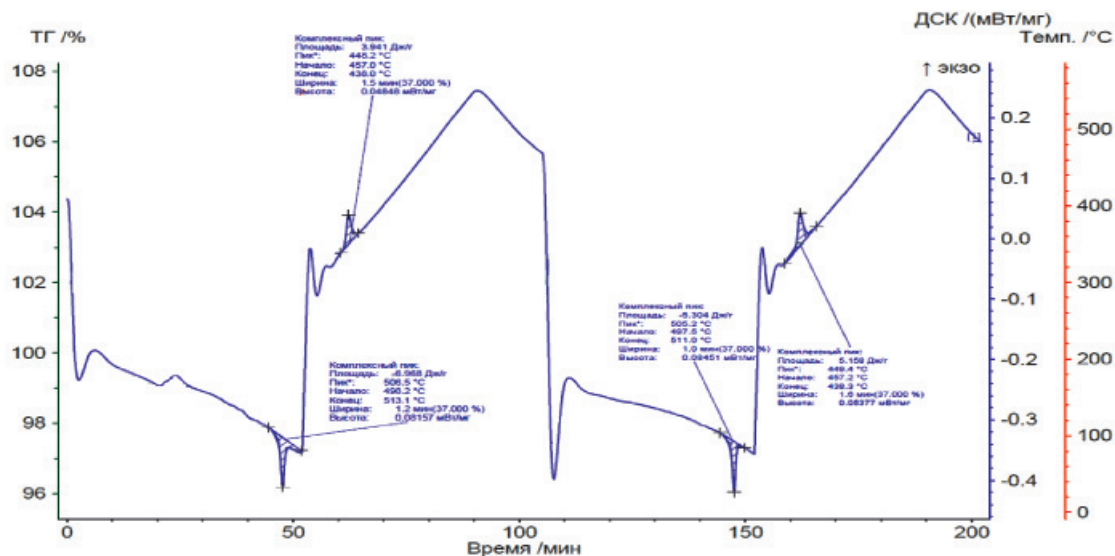


Рис. 5. Кривая ДСК нагрева и охлаждения $K_5HoZr(MoO_4)_6$ при скорости 10 град/мин

Чтобы оценить характер эндоэффекта при 504°C для молибдата состава $K_5HoZr(MoO_4)_6$, одна температурная программа калибровки включала 2 цикла «нагревание» и 2 цикла «охлаждение» образца, т.е. программа разбивалась на четыре сегмента (рис. 5). Изменение направления температурной развертки для соединения состава $K_5HoZr(MoO_4)_6$ позволяет зафиксировать температурный гистерезис ~ 60°C. Этот факт свидетельствует о том, что обнаруженный фазовый переход в $K_5HoZr(MoO_4)_6$ является переходом первого рода.

Таким образом, при изучении фазообразования в тройных системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu, Y$) определены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. В системах обнаружено образование новых молибдатов состава $K_3LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln = Dy - Lu, Y$), установлены оптимальные условия синтеза соединений. Изучены их кристаллографические и термические характеристики.

Работа поддержана проектом Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2П «Интеграция и развитие» II.2П/V.45-15.

Список литературы

1. Базаров Б.Г., Гонгорова Л.И., Базарова Ж.Г. Фазообразование в тройных молибдатных системах $Rb_2MoO_4 -$

$Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu$) // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – Вып. 3. – С. 39–42.

2. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. Фазообразование в системе $Rb_2MoO_4 - Er_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$. Кристаллическая структура нового тройного молибдата $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$ // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 866–870.

3. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. Фазообразование в системах $Ln_2O_3 - ZrO_2 - MoO_3$ ($Ln = La - Lu, Y, Sc$) // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 146–149.

4. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем $Tl_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu$), где $Ln = La - Lu$, в субсолидусной области // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1910–1916.

5. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. – М.: Наука, 1991. – С. 267.

6. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 1986. – 25 с.

7. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. Двойные молибдаты щелочных и редкоземельных элементов состава $MeLn(MoO_4)_2$ // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 185, № 2. – С. 361–362.

8. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. и др. Фазообразование в системе $K_2MoO_4 - Lu_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$. Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $K_5LuHf(MoO_4)_6$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 815–818.

9. Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системах $Cs_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Sm, Tb, Er$) // Вестник Бурятского государственного университета. – 2013. – Вып. 3. – С. 65–69.